

**CURING-PRESSURE-SENSITIVE ADHESIVE SHEET, JOINTING OF MEMBER AN  
PHOTOPOLYMERIZABLE COMPOSITION**

**Patent number:** JP9279103  
**Publication date:** 1997-10-28  
**Inventor:** NAKASUGA AKIRA  
**Applicant:** SEKISUI CHEMICAL CO LTD  
**Classification:**  
**- international:** C09J5/00; C09J7/02; C09J5/00; C09J7/02; (IPC1-7):  
C09J7/02; C09J5/00; C09J7/02  
**- european:**  
**Application number:** JP19960184639 19960715  
**Priority number(s):** JP19960184639 19960715; JP19950280309 19951027;  
JP19960027731 19960215

**Report a data error here**

**Abstract of JP9279103**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a curing pressure-sensitive adhesive sheet capable of simple jointing to a joint member by a curing treatment at a low temperature for a short time, and a jointing method of a member using the sheet. **SOLUTION:** This curing pressure-sensitive adhesive sheet is obtained by irradiating near-ultraviolet rays having  $\geq 360\text{nm}$  wavelength region to a photopolymerizable composition composed of (A) an alkyl (meth)acrylate monomer having 2-14C alkyl group, (B) a vinyl monomer having an unsaturated bond copolymerizable with the component A, (C) an epoxy resin, (D) a photo-radical polymerization initiator and (E) a photo-cation polymerization initiator. The second objective mutually jointing method of members is performed by irradiating ultraviolet rays containing a wavelength region of  $< 360\text{nm}$  having  $\geq 5\text{mW/cm}^2$  light intensity to a pressure-sensitive adhesive sheet.

---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-279103

(43) 公開日 平成9年(1997)10月28日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 J 7/02	J J W		C 0 9 J 7/02	J J W
	J J U			J J U
	J K A			J K A
5/00	J G V		5/00	J G V

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平8-184639

(22) 出願日 平成8年(1996)7月15日

(31) 優先権主張番号 特願平7-280309

(32) 優先日 平7(1995)10月27日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平8-27731

(32) 優先日 平8(1996)2月15日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002174

積水化学工業株式会社

大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

(72) 発明者 中寿賀 章

京都市南区上鳥羽上鬨子町2-2 積水化学工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 硬化型粘接着シート、部材の接合方法、及び光重合性組成物

(57) 【要約】

【課題】 低温短時間の硬化処理による接合部材への簡便な接合が可能な硬化型粘接着シート及びそれを用いた部材の接合方法を提供する。

【構成】 アルキル基の炭素数が2～14であるアルキル(メタ)アクリレートモノマー(a)、(a)と共重合可能な不飽和結合を有するビニルモノマー(b)、エポキシ樹脂(c)、光ラジカル重合開始剤(d)、及び(e)光カチオン重合開始剤からなる光重合性組成物に、360nm以上波長領域を有する近紫外線を照射して得られる硬化型粘接着シート、並びに、360nm未満の波長領域の光強度が5mW/cm<sup>2</sup>以上の波長領域を有する紫外線を前記粘接着シートに照射して部材同士を接合する部材の接合方法。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 高分子量ポリマー、エポキシ基を有する樹脂、及び光カチオン重合開始剤からなる硬化型粘接着シート。

【請求項2】 上記高分子量ポリマーが、アクリル系ポリマーである請求項1記載の硬化型粘接着シート。

【請求項3】 上記光カチオン重合開始剤が、オニウム塩触媒である請求項1記載の硬化型粘接着シート。

【請求項4】 上記アクリル系ポリマーが、アクリル系モノマーを含有する光重合性組成物を、ラジカル重合させて得られるものである請求項2記載の硬化型粘接着シート。

【請求項5】 請求項1～4いずれか記載の硬化型粘接着シートを介して被着体に接合部材を貼り合わせる前、又は、後に上記硬化型粘接着シートに紫外線を照射して、カチオン型重合反応により上記硬化型粘接着シートを、硬化せしめる工程を包含することを特徴とする部材の接合方法。

【請求項6】 (a) アルキル基の炭素数が2～14であるアルキル(メタ)アクリレートモノマー30～95重量部、

(b) アルキル(メタ)アクリレートモノマー(a)と共重合可能な不飽和結合を有するビニルモノマー2～40重量部、

(c) エポキシ基を有する樹脂5～100重量部、

(d) 360nm以上の波長領域の光により活性なラジカル重合開始剤0.005～5重量部及び、

(e) 360nm以上の波長領域の光に非活性であり、且つ、360nm未満の波長領域の光により活性な光カチオン重合開始能を有するオニウム塩触媒0.05～5重量部からなることを特徴とする光重合性組成物。

【請求項7】 更に、(f) 光重合性の不飽和結合を有するエポキシ基含有(メタ)アクリレートモノマー0.01～5重量部が、添加されてなる請求項6の光重合性組成物。

【請求項8】 請求項6又は7記載の光重合性組成物を基材の一面に塗布し、360nm未満の波長領域の光強度が5mW/cm<sup>2</sup>未満である近紫外線を照射して得られる、不飽和基を有するモノマーは重合され、エポキシ樹脂は未硬化のままの状態である硬化型粘接着シート。

【請求項9】 請求項8記載の硬化型粘接着シートを被着体に貼着した後であって、前記硬化型粘接着シートを介して前記被着体に接合部材を貼り合わせる前に、又は、貼り合わせた後に、360nm未満の波長領域の光強度が5mW/cm<sup>2</sup>以上の紫外線を前記硬化型粘接着シートに照射し、前記接合部材を接合することを特徴とする部材の接合方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、硬化型粘接着シ

2

ト、それを用いた部材の接合方法に関し、更に詳しくは、常態では粘着シートであり、被着体に接合部材を貼り合わせる前に又は貼り合わせた後に、UV照射により硬化する接着シート、及び、それを用いた接合方法に関する。

【0002】

【従来の技術】アクリルポリマーを主成分とするアクリル系粘着剤組成物は、耐熱性、耐候性、耐油性等に優れており、更に、粘着力、凝集力等の粘着特性にも優れているので、粘着剤、粘着テープ、粘着シート、両面粘着テープ、シーラント類等の粘着加工製品等に広く使用されている。

【0003】しかしながら、このような粘着加工製品は、感圧性接着力を発現させるために、アクリル系粘着剤層を柔らかく設計しているため、接着剤のような高い剥離抵抗を発現することが出来ず、車両用鋼板、住宅、建築部材等への補強材の接合等の高い接合強度を必要とする用途に使用することは出来ない。

【0004】一方、作業環境の無溶剤化や作業時間の短縮を求める接着作業分野においては、上述のアクリル系ポリマーを使用した粘着加工製品のもつ簡便な作業性と接着剤なみの高度な接合強度や高い被膜強度とを併せ持つ、いわゆる粘接着剤と称される接合剤が求められている。このようなものとしては、例えば、特開平2-272076号公報には、アクリル酸エステルモノマーとエポキシ樹脂とからなる光重合性組成物を使用した感圧性接着剤テープに適用することにより、クイック粘着性と高接着性を実現することが出来るとされている。

【0005】又、ラジカル光重合剤、カチオン光重合成分及び有機金属錯体開始剤を含有する感圧性接着剤は、特公表5-506465号公報に開示されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、特開平2-272076号公報記載の技術においては、硬化トリガーとして熱を利用するので、プラスチック等の耐熱性に劣る素材を被着体として使用することが出来ない。又、特公表5-506465号公報記載の感圧接着剤においては、シート層を成形した際には、カチオン重合反応が完結している為に接着層が硬く被着体接合時の初期粘着力が劣り、特に凹凸を有する面に対しては十分な接着強度が得られないという問題があった。

【0007】本発明は、上記問題点を鑑みてなされたもので、その目的とするところは、常温短時間の硬化処理による部材の簡便な接合が可能な硬化型粘接着シート、及び、それを用いた部材の接合方法を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明の硬化型粘接着シートは、高分子量ポリマー、エポキシ基を有する樹脂、及び光カチオン重合開始剤からなる。上記高分子量ポリ

マーは、エポキシ基を有する樹脂および光重合開始剤と相溶性が良いもので、例えば、アクリル系ポリマー、ポリエステル、ポリウレタン、ポリシリコン、ポリエーテル、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリビニルエーテル、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、エチレン酢酸ビニル共重合体、ポリイソブチレン等が挙げられるが、後述する光ラジカル重合反応を利用出来ること、エポキシ基を有する樹脂との相溶性が良いこと、粘接着シートとしての性能が優れている等の点でアクリル系ポリマーが特に好ましい。

【0009】上記高分子量ポリマーの分子量は、小さくすると硬化する前の粘接着シートの凝集力が不足し、被着体に貼り付けた際に剥がれ易くなり、又、大きくなると粘度が高くなり、エポキシ基を有する化合物との混合性および相溶性が低下するので、重量平均分子量は20～500万が好ましく、さらに好ましくは60～300万である。

【0010】上記エポキシ基を有する樹脂は、カチオン重合性のものであって、ビニル基等の近紫外線で重合する光ラジカル重合性基を有さないものが好ましく、この

ようなものとしては例えば、ビスフェノールエポキシ樹脂、フェノリックエポキシ樹脂、ハロゲン化フェノールエポキシ樹脂、ポリアルキレングリコールエポキシ樹脂等が挙げられる。

【0011】上記光カチオン重合開始剤は、360nm以上の波長領域の光に非活性であり、且つ、360nm未満の波長領域の光により活性化のものであれば特に限定されるものではなく、例えば、有機金属錯体、オニウム塩等が挙げられるが、貯蔵安定性が優れているという点でオニウム塩が好ましい。本発明の硬化型粘接着シートにおいて、アクリル系ポリマーを用いる場合には、アクリル系モノマーを含有する光重合性組成物を、光ラジカル重合させて得られるものであっても良い。

【0012】本発明の部材の接合方法は、上記硬化型粘接着シートを介して被着体に接合部材を貼り合わせる前、又は、後に上記硬化型粘接着シートに紫外線を照射してカチオン型反応により上記硬化型粘接着シートを硬化せしめる工程を包含する。

【0013】本発明において、高分子量ポリマーとしてアクリル系ポリマーを用いる場合には、光反応が利用出来るが、その場合、光重合性組成物を光ラジカル重合させることにより得られる。

【0014】本発明の光重合性組成物は、アルキル基の炭素数が2～14であるアルキル(メタ)アクリレートモノマー(a)、アルキル(メタ)アクリレートモノマー(b)、(c)エポキシ基を有する樹脂、360nm以上の波長領域の光により活性化光ラジカル重合開始剤(d)及び、360nm以上の波長領域の光により非活性であり、且つ、360nm未満の波長領域の光によ

り活性化光カチオン重合開始能を有するオニウム塩触媒(e)からなる。

【0015】上記アルキル(メタ)アクリレートモノマー(a)は、アルキル基の炭素数が2～14、好ましくは4～12有するものであって、例えばエチル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、イソオクチル(メタ)アクリレート、イソノニル(メタ)アクリレート、イソミリスチル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0016】上記ビニルモノマー(b)は、上記アルキル(メタ)アクリレートモノマー(a)と共重合可能な不飽和結合を有するものであって、エポキシ樹脂とは非反応性であるものが、粘着シートとした場合の保存安定性の点で好ましく、このようなものとして例えば、(メタ)アクリロニトリル、N-ビニルピロリドン、イソボロニル(メタ)アクリレート、アクリロイルモルフォリン、ベンジルアクリレート、N-ビニルカプロラクタム、N-ビニルピペリジン等が挙げられ、特にN-ビニルピロリドン、アクリロイルモルフォリンが好ましい。

【0017】上記エポキシ基を有する樹脂(c)としては、カチオン重合性のエポキシ基を有しているものであって、ビニル基等の近紫外線で重合する光ラジカル重合性基を有さないものが好ましく、上述したように例えば、ビスフェノールエポキシ樹脂、フェノリックエポキシ樹脂、ハロゲン化フェノールエポキシ樹脂、ポリアルキレングリコールエポキシ樹脂等が挙げられる。

【0018】上記光ラジカル重合開始剤(d)は、360nm以上の波長領域の光により活性化を有するものであって、好ましくはカチオン開始剤へエネルギー移動を起こさない開裂型のものが好ましく、このようなものとしては例えば、4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ケトン、 $\alpha$ -ヒドロキシ- $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ジメチル-アセトフェノン、メトキシアセトフェノン、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン等のアセトフェノン系; ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル等のベンゾイン系; ベンジルメチルケタール等のケタール系; ハロゲン化ケトン; アシルホスフィノキシド; アシルホスフォナート; ビス(2, 6-ジメトキシベンゾイル)-2, 4, 4-トリメチルペンチルホスフォナート; ビス(2, 6-ジメトキシベンゾイル)-2, 4, 4-トリメチルペンチルホスホンオキシド等が挙げられる。

【0019】上記化合物中、360nm以上の光波長に対する吸光係数が高い点で、アシルホスフィノキシド、アシルホスフォナート、ビス(2, 6-ジメトキシベンゾイル)-2, 4, 4-トリメチルペンチルホスホンオキシドが特に好ましい。

【0020】上記オニウム塩触媒(e)は、360nm以上の波長領域の光に非活性であり、且つ、360nm

未満の波長領域の光により活性なものであって、且つ、熱反応性のないものが好ましく、このようなものとしては例えば、芳香族ジアゾニウム塩、芳香族ヨードニウム塩、芳香族スルホニウム塩等が挙げられる。このようなものとして、オプトマーSP-150、オプトマーSP-170（旭電化工業社製）、UVE-1014（ゼネラルエレクトロニクス社製）、CD-1012（サートマー社製）等が市販されている。

【0021】上記光重合性組成物において、上記アルキル（メタ）アクリレートモノマー（a）の配合割合は、10 少なくなるとタックが得にくくなり、多くなると凝集力が低下するので30～95重量部であり、好ましくは40～60重量部である。

【0022】ビニルモノマー（b）の配合割合は、少なくなると常温での粘着力が低下し、多くなると硬くなりタックが低下するので、2～40重量部であり、好ましくは20～30重量部である。

【0023】エポキシ基を有する樹脂（c）の配合割合は、少なくなると後硬化が起こりにくくなり、多くなると初期凝集力が低下するので、5～100重量部であり、好ましくは20～80重量部である。

【0024】ラジカル重合開始剤（d）の配合割合は、少なくなると硬化が不充分となり、多くなると分子量低下により耐熱性が低下するので0.05～5重量部であり、好ましくは0.01～1重量部である。

【0025】オニウム塩触媒（e）の配合割合は、少なくなると後硬化しにくくなり、多くなると紫外線の表層での吸収が大きくなり、内部硬化が起こりにくくなるので0.05～5重量部であり、好ましくは0.1～2重量部である。

【0026】上記光重合性組成物において、光カチオン重合過程で、既に生成されたアクリルポリマーとエポキシ基を有する樹脂（c）とがグラフト共重合してゲル分率（架橋度）を高め、得られる粘着シートの耐熱性を発現させるため、更に、光重合性の不飽和結合を有するエポキシ基含有（メタ）アクリレートモノマー（f）が添加されることが好ましい。上記化合物（f）の添加量が少なくなると耐熱凝集力が低下し、多くなると架橋により接着力が低下するので0.01～5重量部であり、好ましくは0.01～2重量部である。

【0027】上記光重合性組成物には、耐熱性、高温での凝集力等を付与するために、多官能（メタ）アクリレートモノマー、多官能ビニル化合物等の架橋性モノマーを添加しても良い。上記架橋性モノマーとしては、例えば、ヘキサジオール（メタ）アクリレート、（ポリ）エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、（ポリ）プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトリールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトール

トリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトリールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトリールヘキサ（メタ）アクリレート；エポキシアクリレート、ポリエステルアクリレート、ウレタンアクリレート等が挙げられる。

【0028】上記光重合性組成物には、得られる粘着シートの粘着性を向上させる目的で、ロジン系樹脂、変性ロジン系樹脂、テルペン樹脂、テルペンフェノール樹脂、芳香族変性テルペン樹脂、C5系又はC9系の石油樹脂、クマロン樹脂等の粘着付与樹脂を添加しても良い。特に、被着体がポリオレフィン類の場合には、強い接着力を発現させることが出来るという点で、ロジン系樹脂及び石油樹脂が好ましい。

【0029】又、塗工性を向上させる目的で、アクリルゴム、エピクロルヒドリンゴム、イソプレンゴム、ブチルゴム等の増粘剤、コロイダルシリカ、ポリビニルピロリドン等のチキソトロップ剤、炭酸カルシウム、酸化チタン、クレー等の増量剤等を添加しても良い。

【0030】さらに、粘着シートとした場合に高強度の剪断接着力を付与する目的で、ガラスバルーン、アルミナバルーン、セラミックバルーン等の無機中空体；ナイロンビーズ、アクリルビーズ、シリコンビーズ等の有機球状体；塩化ビニリデンバルーン、アクリルバルーン等の有機中空体；ガラス、ポリエステル、レーヨン、ナイロン、セルロース等の繊維等を添加しても良い。上記ガラス繊維を配合する場合、繊維状のチップを組成物中に添加することが可能であるが、ガラス繊維に本発明の光重合性組成物を含浸して重合することにより、非常に高強度の剪断を得ることが出来る。

30 【0031】本発明によれば、比較的長波長の光によるラジカル発生能を有する光ラジカル重合開始剤（d）と、このような長波長の光では活性化せず、より短波長の光において活性化する光カチオン重合開始剤（e）とを、アルキル（メタ）アクリレートモノマー（a）及びエポキシ基を有する樹脂（c）に配合した光重合性組成物を用いるので、比較的長波長の光の照射により、アルキル（メタ）アクリレートモノマー（a）だけを光ラジカル重合させ、エポキシ基を有する樹脂（c）を未反応の状態を高濃度に含有する粘着剤とすることが出来る。

40 【0032】本発明の硬化型粘着シートは、上記光重合性組成物を基材の一面に塗布し、360nm未満の波長領域の光エネルギーが少ない近紫外線を照射して、不飽和基を有するモノマーは重合させ、エポキシ基を有する樹脂は未硬化のままの状態に残すことにより得られる。上記近紫外線は、360nm未満の波長領域の光エネルギーが多くなると光カチオン重合反応を引き起こし、エポキシ樹脂が重合を起こすため粘着性能が低下するので5mW/cm<sup>2</sup>未満である。上記エポキシ基を有する樹脂の未硬化のままの状態とは、エポキシ反応率が少なくとも10%未満のものを意味し、これ以上の反応

率を越えると得られた粘接着シートの貯蔵安定性が低下する。

【0033】上記硬化型粘接着シートは、本発明の光重合性組成物を光ラジカル重合させて粘着剤に転化させるものであるが、得られた粘接着シートは、初期粘着性に優れているので、被着体と接合部材を貼り合わせることが出来る。

【0034】上記光ラジカル重合のトリガーとなる近紫外線の照射に使用されるランプとしては、例えば、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、ケミカルランプ、ブラックライトランプ、マイクロウエーブ励起水銀灯、メタルハライドランプ等を使用することが出来る。これらのランプからの直接光は、360nm未満の光を多量に発光して光カチオン重合反応を同時に起こし易くなり、上記光ラジカル重合のみを起こさせるためには、360nm未満の波長領域の光を実質的に含まない近紫外線が好ましく、該近紫外線を得るためには、カットフィルターを上記ランプ類と併用すること等が挙げられる。420nm領域に最大発光波長を有する蛍光灯を使用する場合には、360nm未満の波長領域の光を実質的に含まないので、フィルターを使用する必要はない。

【0035】上記近紫外線における照射光の上限波長としては特に限定されず、一般には450nm程度であり、例えば、光ラジカル重合開始剤(d)として、アシルフォスホン系光ラジカル重合開始剤を使用する場合には、400nm付近の波長光によっても十分に重合が行われる。

【0036】上記近紫外線の光強度は、小さくなると重合が不充分となり重合時間が長くなり、大きくなるとカチオン重合成分が重合を起こし易くなるので、360～450nmの領域の光強度が0.05～20mW/cm<sup>2</sup>であることが好ましい。

【0037】上記ラジカル重合過程においては、空気中の酸素及び上記光重合性組成物中に溶解する酸素により反応が阻害されるので光照射は、酸素の反応阻害を除去し得る方法で実施し得る。このような方法としては、例えば、上記光重合性組成物をポリエチレンテレフタレート(PET)やテフロン製のフィルムにより覆い、上記フィルムを透して光照射する方法、窒素ガスや炭酸ガス等の不活性なガスによって酸素を置換した光透過性の窓を有するイナートゾーンの中で反応させる方法等が挙げられる。

【0038】上記イナートゾーンの中で反応させる方法において、上記光重合性組成物の重合が転化率99.7%以上になるまで十分に完結させるためには、この照射雰囲気中の酸素濃度は、5000ppm以下であることが好ましい。上記光重合性組成物の光照射によって得られる高分子の分子量は、雰囲気酸素濃度の増加と共に、低下するので、完全にイナートな条件での重合の場合と同

程度の分子量とするために雰囲気酸素濃度は、1000ppm以下であることがより好ましい。上記光重合性組成物の表層部分は、重合体内部よりも酸素の阻害を受け易く、表層部が内層部と同程度の凝集性を有するためには、雰囲気酸素濃度は300ppm以下であることがさらに好ましい。

【0039】上記基材としては、特に限定されず、粘着シートの製造分野において通常使用されるもので例えば、ポリエチレンフタレートフィルム(PETフィルム)等の合成樹脂、布、不織布、金属フィルム等が挙げられる。

【0040】上記光重合性組成物の塗布厚みは特に限定されず、使用目的に応じて適宜に設定することが出来るが、一般的には10～1000μmが好ましい。

【0041】本発明の硬化型粘接着シートは、上記基材を支持体として使用する場合には、支持体層の片面又は両面に粘着剤層を形成した粘接着シートが得られ、上記基材をセパレーターとして使用した場合には、粘着剤層のみからなるノンサポートタイプの両面タイプ粘接着シートが得られる。

【0042】上記硬化型粘接着シートは、粘着シートとして通常の感圧性接着力を有すると共に、上記近紫外線よりも短波長の紫外線を照射することによりエポキシ基を有する樹脂を重合させることにより硬化させて、最終的には強大な剥離抵抗力を発揮することが出来る。

【0043】本発明の部材の接合方法は、上記の硬化型粘接着シートを被着体に貼着した後に、この硬化型粘接着シートを介して前記被着体に接合部材を貼り合わせる前、又は後に、360nm未満の波長領域の光強度が5mW/cm<sup>2</sup>以上の紫外線を、この硬化型粘接着シートに照射し、前記接合部材を接合する。

【0044】本発明の接合方法は、上記のように光ラジカル重合過程に用いた光よりも短波長の紫外線を短時間照射することにより、未反応のエポキシ基を有する樹脂(c)を光カチオン重合させ、熱を加えることなく上記硬化型粘接着シートを硬化させることが出来る。

【0045】上記光カチオン重合反応のために必要な光強度は、小さくなるとカチオン重合反応が進行しにくくなるので、360nm未満の領域の光強度が5mW/cm<sup>2</sup>以上である。好ましくは5～300mW/cm<sup>2</sup>であり、より好ましくは10～100mW/cm<sup>2</sup>である。

【0046】上記光カチオン重合反応過程において、光照射に用いられるランプとしては、通常、光波長300～350nmに発光分布を有するものが用いられ、例えば、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、ケミカルランプ、ブラックライトランプ、マイクロウエーブ励起水銀灯、メタルハライドランプ等が用いられる。この場合において、表層だけの硬化を防ぎ、内部と表層部の均質な硬化を実現するために300nm以下

の光をカットして照射しても良い。

【0047】上記光カチオン重合過程においては、酸素の障害はないが、カチオン活性の湿度による失活を防ぐために、出来るだけ照射雰囲気湿度は低減されることが好ましい。

【0048】本発明の接合方法は、上記硬化型粘接着シートを使用して被着体と接合部材とを接合するが、上記粘接着シートは、アクリレート系ポリマーの分子量が非常に高いため、エポキシ基を有する樹脂が未反応の状態

で残存しているにもかかわらず、優れた初期粘着性と剥離抵抗性を発現し、被着体への接合部材の貼り合わせが非常に容易なものとなる。

【0049】又、被着体への接合部材の貼り合わせの前において、設備的に利用が容易な360nm未満の波長領域の紫外線を、上記硬化型粘接着シートに短時間照射することにより、残存しているエポキシ基を有する樹脂が光カチオン重合を行い、粘着剤を硬化させ、強固な接合強度を発現するに至る。

【0050】上記硬化反応は、光がない状態でも進行する

ので、被着体に接合部材を接合する際、光を照射した後、常温に放置し数時間から数日を養生期間とするだけで、強固な接着剤被膜を形成することが可能となる。また、本発明の接合方法は、紫外線透過が不可能な部材同士の接合にも適用することが出来、車両等の複合補強材の接合等に好適に用いられる。

【0051】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施例について詳細に説明する。

【0052】（実施例1）2-エチルヘキシルアクリレート70g、ビニルピロリドン30g、エポキシ含有（メタ）アクリレートモノマーとしてサイクロマー（ダイセル化学社製）2g、エビコート828（油化シェルエポキシ社製）50g、光ラジカル重合開始剤として、ビス（2，6-ジメトキシベンゾイル）-2，4，4-トリメチルペンチルフォスフィンオキサイド0.05g、光カチオン重合開始剤として、オプターSP-170（旭電化工業社製）0.5gを均一になるまでセパ

ラブルフラスコ中で混合攪拌した後、窒素ガスをバージすることにより溶存する酸素を除去して光重合性組成物を得た。

【0053】得られた光重合性組成物を剥離性の表面を有するPETフィルム上に、厚み300μmとなるように塗工し、更に、透明なPETフィルムをオーバーラミして積層体を得た。この積層体のPETフィルムの上から400nmに最大発光波長を有する蛍光灯を用い、360nm未満の波長領域の光を実質的に含まない近紫外線を、その光強度が6mW/cm<sup>2</sup>となるようにして光照射を5分間行い硬化型粘接着シートを得た。このとき、360nm未満の波長領域の光強度は、0.5mW/cm<sup>2</sup>であった。得られた硬化型粘接着シートの常温

T剥離力及び常温剪断力をJIS Z 0237に準じて測定した。常温T剥離力は0.4kg/cmであり、常温剪断力は4.5kg/cm<sup>2</sup>であった。

【0054】上記硬化型粘接着シートに、365nmに最大発光波長を有する超高圧水銀灯を用いて、360nm未満の波長領域の光強度が25mW/cm<sup>2</sup>である紫外線を60秒間照射した後、被着体に貼着した。貼着直後の常温T剥離力は0.5kg/cmであり、常温剪断力は4.5kg/cm<sup>2</sup>であった。又、1日放置した後の常温T剥離力は3kg/cmであり、常温剪断力は15kg/cm<sup>2</sup>であった。又、上記粘接着シートを20mm×20mmの大きさにカットしたサンプルを、ステンレス箔で裏打ちして他面側を上記と同様に光照射した後、ステンレスプレートに貼り付け剪断方向に1kgfの荷重を吊り下げて、100℃雰囲気条件においたところ24時間経過しても重りは落下しなかった。

【0055】（実施例2）実施例1で使用した光重合性組成物に、グラスファイバーチップ5gを配合したこと以外は、実施例1と全く同様にして硬化型粘接着シートを得た。得られた硬化型粘接着シートの常温T剥離力及び常温剪断力を、JIS Z 0237に準拠して測定した。常温T剥離力は0.3kg/cmであり、常温剪断力は6kg/cm<sup>2</sup>であった。上記粘接着シートに、実施例1と同様の紫外線照射を行い、その後、被着体に貼着した。貼着直後の常温T剥離力は、3kg/cmであり、常温剪断力は18kg/cm<sup>2</sup>を越えていた。

【0056】（実施例3）エポキシ含有（メタ）アクリレートモノマーを使用しなかったこと以外は、実施例1と全く同様にして硬化型粘接着シートを得た。得られた硬化型粘接着シートの常温T剥離力及び常温剪断力をJIS Z 0237に準拠して測定した。常温T剥離力は0.45kg/cmであり、常温剪断力は4.5kg/cm<sup>2</sup>であった。

【0057】上記粘接着シートを一方の被着体に貼着した後に、365nmに最大発光波長を有する超高圧水銀灯で25mW/cm<sup>2</sup>の光強度で120秒間照射を行い、他方の被着体に貼着した。貼着直後の常温T剥離力は、0.6kg/cmであり、常温剪断力は4.5kg/cm<sup>2</sup>であった。又、1日放置した後の常温T剥離力は3.5kg/cmであり、常温剪断力は15kg/cm<sup>2</sup>であった。又、上記粘接着シートを20mm×20mmの大きさにカットしたサンプルを作成し、ステンレス箔で裏打ちし、実施例1と同様の紫外線を照射を行い、更に、ステンレスプレートに貼り付けて剪断方向に1kgfの荷重を吊り下げて、100℃の雰囲気条件に放置したところ、5分後に重りは落下した。

【0058】

【発明の効果】本発明の硬化型粘接着シートは、被着体に貼り合わせる前に短時間の紫外線を照射することにより、貼り合わせ後にエポキシ化合物のカチオン反応が進

11

行し、硬化後には接着剤のように強度な接合力が得られる。また、光カチオン触媒として、熱反応性の少ないものを使用することにより、優れた貯蔵安定性を得ることが出来る。さらに、上記硬化型粘接着シートの構成である高分子量ポリマーとしてアクリル系ポリマーを使用する場合には、光ラジカル重合反応を利用することによりアクリル系モノマーを含有する光重合性組成物から重合して得ることが出来る。

【0059】本発明の光重合性組成物は、光ラジカル重合反応により粘着剤に転化することが出来、更に、その後、光カチオン重合反応により硬化することが出来るので、トリガーを使用する接合システムに好適に使用することが出来る。本発明の粘接着シートは、上記光重合性

12

組成物を使用することにより、常温短時間の硬化処理により強大な剥離抵抗力を発揮し、接合部材への簡便な接合が可能な後硬化型の粘着シートとして使用することが出来る。又、優れた初期粘着性と剥離抵抗性を発現するため、被着体に貼着した後、プレス等の成形加工を行っても剥離を起こすことがない。

【0060】本発明の接合方法によれば、上記粘接着シートを使用することにより、熱を使用することなく硬化させることが可能なので、プラスチック樹脂パネル等の熱に弱い部材の接合にも利用することが出来る。又、硬化は暗反応で進行するため、光透過が不可能な部材同士の接合にも利用することが出来る。

10



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-279103

(43)Date of publication of application : 28.10.1997

(51)Int.Cl.

C09J 7/02

C09J 7/02

C09J 7/02

C09J 5/00

(21)Application number : 08-184639

(71)Applicant : SEKISUI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 15.07.1996

(72)Inventor : NAKASUGA AKIRA

(30)Priority

Priority number : 07280309  
08 27731Priority date : 27.10.1995  
15.02.1996

Priority country : JP

JP

## (54) CURING-PRESSURE-SENSITIVE ADHESIVE SHEET, JOINTING OF MEMBER AND PHOTOPOLYMERIZABLE COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a curing pressure-sensitive adhesive sheet capable of simple jointing to a joint member by a curing treatment at a low temperature for a short time, and a jointing method of a member using the sheet.

SOLUTION: This curing pressure-sensitive adhesive sheet is obtained by irradiating near-ultraviolet rays having  $\geq 360\text{nm}$  wavelength region to a photopolymerizable composition composed of (A) an alkyl (meth)acrylate monomer having 2-14C alkyl group, (B) a vinyl monomer having an unsaturated bond copolymerizable with the component A, (C) an epoxy resin, (D) a photo-radical polymerization initiator and (E) a photo-cation polymerization initiator. The second objective mutually jointing method of members is performed by irradiating ultraviolet rays containing a wavelength region of  $< 360\text{nm}$  having  $\geq 5\text{mW/cm}^2$  light intensity to a pressure-sensitive adhesive sheet.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 15.07.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3022775

[Date of registration] 14.01.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's]

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The amount polymer of giant molecules, the resin which has an epoxy group, and the hardening mold pressure sensitive adhesive sheet which consists of an optical cationic initiator.

[Claim 2] The hardening mold pressure sensitive adhesive sheet according to claim 1 whose above-mentioned amount polymer of macromolecules is an acrylic polymer.

[Claim 3] The hardening mold pressure sensitive adhesive sheet according to claim 1 whose above-mentioned optical cationic initiator is an onium salt catalyst.

[Claim 4] The hardening mold pressure sensitive adhesive sheet according to claim 2 whose above-mentioned acrylic polymer is what is made to carry out the optical radical polymerization of the photopolymerization nature constituent containing an acrylic monomer, and is obtained.

[Claim 5] a claim -- the junction approach of the member characterized by irradiating ultraviolet rays behind at the above-mentioned hardening mold pressure sensitive adhesive sheet, and including the process which makes the above-mentioned hardening mold pressure sensitive adhesive sheet harden by the cation mold polymerization reaction before sticking joint material on adherend through the hardening mold pressure sensitive adhesive sheet of a publication one to 4 either.

[Claim 6] (a) The alkyl (meta) acrylate monomer 30 whose carbon numbers of an alkyl group are 2-14 - 95 weight sections, (b) An alkyl (meta) acrylate monomer (a), the vinyl monomer 2 which has a copolymerizable unsaturated bond - 40 weight sections, (c) -- the light of the resin 5 - the 100 weight sections which have an epoxy group, and the wavelength field beyond (d)360nm - the optical activity radical polymerization initiator 0.005 - 5 weight sections -- and (e) Photopolymerization nature constituent characterized by consisting of the onium salt catalyst 0.05 - 5 weight sections which are non-activity and have optical activity cationic polymerization initiation ability by the light of a less than 360nm wavelength field in the light of a wavelength field 360nm or more.

[Claim 7] Furthermore, the photopolymerization nature constituent of claim 6 with which it comes to add the epoxy group content (meta) acrylate monomer 0.01 which has the unsaturated bond of (f) photopolymerization nature - 5 weight sections.

[Claim 8] A photopolymerization nature constituent according to claim 6 or 7 is applied to the whole surface of a base material, and the optical reinforcement of a less than 360nm wavelength field is 5 mW/cm<sup>2</sup>. It is the hardening mold pressure sensitive adhesive sheet whose epoxy resin the polymerization of the monomer which has the partial saturation radical obtained by irradiating the near ultraviolet ray which is the following is carried out, and is in a condition with un-hardening.

[Claim 9] Before being and sticking joint material on said adherend through said hardening mold pressure sensitive adhesive sheet, after sticking a hardening mold pressure sensitive adhesive sheet according to claim 8 on adherend, or after sticking, the optical reinforcement of a less than 360nm wavelength field is 5 mW/cm<sup>2</sup>. The junction approach of the member characterized by irradiating the above ultraviolet rays at said hardening mold pressure sensitive adhesive sheet, and joining said joint material.

---

[Translation done.]

## • NOTICES •

JP0 and NCIP1 are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] Before this invention is a pressure sensitive adhesive sheet in an ordinary state in more detail and sticks joint material on adherend about the junction approach of a member of having used a hardening mold pressure sensitive adhesive sheet and it, or after sticking it, it relates to the adhesion sheet hardened by UV irradiation, and the junction approach using it.

[0002]

[Description of the Prior Art] Since the acrylic binder constituent which uses an acrylic polymer as a principal component is excellent in thermal resistance, weatherability, oilproof, etc., and excellent also in adhesion properties, such as adhesion and cohesive force, further, it is widely used for adhesion processing products, such as a binder, adhesive tape, a pressure sensitive adhesive sheet, a pressure sensitive adhesive double coated tape, and sealants, etc.

[0003] However, since such an adhesion processing product is designed the acrylic binder layer softly in order to make pressure-sensitive adhesive strength discover, it cannot discover high exfoliation resistance like adhesives, and cannot use it for the application which needs high bonding strength, such as junction of the reinforcing materials to the steel plate for cars, a residence, the Building Department material, etc.

[0004] On the other hand, the cement having the simple workability which the adhesion processing product which used the above-mentioned acrylic polymer in the adhesion field which asks for solvent[non-]izing of work environment or compaction of working hours has, and about the same advanced bonding strength and high coat reinforcement as adhesives called the so-called adhesive is called for. As such a thing, it is supposed, for example by applying to the pressure sensitive adhesive tape which used the photopolymerization nature constituent which consists of an acrylic ester monomer and an epoxy resin for JP.2-272078A that quick adhesiveness and a high adhesive property will be realized.

[0005] Moreover, the pressure sensitive adhesive containing a radical photopolymerization agent, a cation photopolymerization component, and an organometallic complex initiator is indicated by the Patent Publication Table No. 508465 [five to] official report.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, in a technique given in JP.2-272078A, since heat is used as a hardening trigger, the material inferior to thermal resistance, such as plastics, cannot be used as adherend. Moreover, in a pressure sensitive adhesive given in the Patent Publication Table No. 508465 [five to] official report, when a sheet layer was fabricated, since the cationic polymerization reaction was completed, a glue line is hard, the initial adhesion at the time of adherend junction was inferior, and there was a problem that sufficient bond strength was not obtained to the field which has especially irregularity.

[0007] This invention is offering the junction approach of the hardening mold pressure sensitive adhesive sheet in which simple junction of the member by hardening processing of an ordinary temperature short time is possible, and the member using it the place which it was made in view of the above-mentioned trouble, and is made into the purpose.

<http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran/web.cgi.cgi>

2006/05/16

JP 09-279103A [DETAILED DESCRIPTION]

3/8 ページ

morpholine are especially desirable.

[0017] What has the epoxy group of cationic polymerization nature and does not have the optical radical polymerization nature machine which carries out a polymerization by near ultraviolet rays, such as a vinyl group, as resin (c) which has the above-mentioned epoxy group is desirable, and as mentioned above, a bisphenol epoxy resin, a FENO rucksack epoxy resin, a halogenation phenol epoxy resin, a polyalkylene glycol epoxy resin, etc. are mentioned.

[0018] The above-mentioned optical radical polymerization initiator (d) has the desirable thing of a cleavage mold which does not have activity by the light of a wavelength field 360nm or more, and does not cause energy transfer to a cation initiator preferably. As such a thing for example 4-(2-hydroxy ethoxy) phenyl (2-hydroxy-2-propyl) ketone, alpha-hydroxy - An alpha and alpha'-dimethyl-acetophenone, a methoxy acetophenone, Acetophenone systems, such as a 2 and 2'-dimethoxy-2-phenyl acetophenone; Benzoin ethyl ether, benzoin system [ such as benzoin isopropyl ether. ]; - ketal system [ such as benzyl methyl ketal. ]; - halogenation ketone; - acyl phosphino KISHIDO; - acyl HOSUFONATO; - bis(2,6-dimethoxybenzoyl) - 2 and 4 - 4-trimethyl pentyl HOSUFONATO; screw (2 and 6-dimethoxybenzoyl) - 2, 4, and 4-trimethyl pentyl HOSUFON oxide etc. is mentioned.

[0019] They are acyl HOSUFONOKISHIDO, acyl HOSUFONATO, and a screw (2,6-dimethoxybenzoyl) at the point that the absorbancy index to the inside of the above-mentioned compound and light wave length 360nm or more is high. - Especially 2, 4, and 4-trimethyl pentyl HOSUFON oxide is desirable.

[0020] The above-mentioned onium salt catalyst (e) is non-activity at the light of a wavelength field 360nm or more, and what does not have thermal reaction nature is desirable, and for example, aromatic series diazonium salt, aromatic series iodonium salt, aromatic series sulfonium salt, etc. are mentioned by the light of a less than 360nm wavelength field as such a thing. [ what ] As such a thing, OPUTOMA SP-150, OPUTOMA SP-170 (Asahi Denka Kogyo K.K. make), UVE-1014 (The General electronics company make), CD-1012 (Sartomer make), etc. are marketed.

[0021] In the above-mentioned photopolymerization nature constituent, since cohesive force will decline if it is hard coming to obtain a tack and they increase in number if it decreases, the blending ratio of coal of the above-mentioned alkyl (meta) acrylate monomer (a) is 30 - 95 weight section, and it is 40 - 60 weight section preferably.

[0022] Since it will become hard and a tack will fall if the adhesion in ordinary temperature declines and increases if it decreases, the blending ratio of coal of a vinyl monomer (b) is 2 - 40 weight section, and it is 20 - 30 weight section preferably.

[0023] Since initial cohesive force will decline if posture stops being able to happen easily and increases if it decreases, the blending ratio of coal of resin (c) which has an epoxy group is the 5 - 100 weight section, and it is 20 - 80 weight section preferably.

[0024] Since hardening becomes inadequate, and thermal resistance will fall by molecular weight fall if it increases if it decreases, the blending ratio of coal of a radical polymerization initiator (d) is 0.05 - 5 weight section, and it is 0.01 - 1 weight section preferably.

[0025] Since absorption on the surface of ultraviolet rays will become large and internal hardening will stop being able to happen easily if it is hard coming to carry out posture and increases if it decreases, the blending ratio of coal of an onium salt catalyst (e) is 0.05 - 5 weight section, and it is 0.1 - 2 weight section preferably.

[0026] The acrylic polymer already generated in the optical cationic polymerization process in the above-mentioned photopolymerization nature constituent and the resin (c) which has an epoxy group carry out graft copolymerization, a gel molar fraction (degree of cross linking) is raised, and in order to make the thermal resistance of the pressure sensitive adhesive sheet obtained discover, it is still more desirable that the epoxy group content (meta) acrylate monomer (f) which has the unsaturated bond of photopolymerization nature is added. Since adhesive strength will decline according to bridge formation if heat-resistant, cohesive force declines and increases if the addition of the above-mentioned compound (f) decreases, it is 0.01 - 5 weight section, and it is 0.01 - 2 weight section preferably.

[0027] In the above-mentioned photopolymerization nature constituent, in order to give thermal

<http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran/web.cgi.cgi>

2006/05/16

[0008]

[Means for Solving the Problem] The hardening mold pressure sensitive adhesive sheet of this invention consists of the amount polymer of giant molecules, resin which has an epoxy group, and an optical cationic initiator. The above-mentioned amount polymer of macromolecules has the resin and the photopolymerization initiator which have an epoxy group, and good compatibility, for example, especially an acrylic polymer is desirable in respect of the engine performance as that the optical radical polymerization reaction mentioned later can be used although an acrylic polymer, polyester, polyurethane, a polysilicon cone, a polyether, a polycarbonate, polystyrene, polyvinyl ether, a polyvinyl chloride, polyvinyl acetate, an ethylene-vinylacetate copolymer, a polyisobutylene, etc. are mentioned, that compatibility with the resin which has an epoxy group is good, and a pressure sensitive adhesive sheet being excellent etc.

[0009] Since miscibility and compatibility with the compound which has an epoxy group by viscosity becoming high will fall if the cohesive force of the pressure sensitive adhesive sheet before hardening, if it becomes small is insufficient for the molecular weight of the above-mentioned amount polymer of macromolecules, it becomes easy to separate when it sticks on adherend, and it becomes large, 200,000-5 million are desirable still more desirable, and weight average molecular weight is 600,000-3 million.

[0010] As for the resin which has the above-mentioned epoxy group, what does not have the optical radical polymerization nature machine which is the thing of cationic polymerization nature and carries out a polymerization by near ultraviolet rays, such as a vinyl group, is desirable, and for example, a bisphenol epoxy resin, a FENO rucksack epoxy resin, a halogenation phenol epoxy resin, a polyalkylene glycol epoxy resin, etc. are mentioned as such a thing.

[0011] The above-mentioned optical cationic initiator has desirable onium salt at the point that storage stability is excellent, although it is non-activity, and it is not limited to the light of a wavelength field 360nm or more by the light of a less than 360nm wavelength field especially if and it is \*\*, and an organometallic complex, onium salt, etc. are mentioned to it. In the hardening mold pressure sensitive adhesive sheet of this invention, when using an acrylic polymer, the optical radical polymerization of the photopolymerization nature constituent containing an acrylic monomer is carried out, and it may be obtained.

[0012] The junction approach of the member of this invention includes the process which ultraviolet rays are irradiated [ process ] behind at the above-mentioned hardening mold pressure sensitive adhesive sheet, and makes the above-mentioned hardening mold pressure sensitive adhesive sheet harden by the cation mold reaction, before sticking joint material on adherend through the above-mentioned hardening mold pressure sensitive adhesive sheet.

[0013] In this invention, although the photoresist can be used when using an acrylic polymer as an amount polymer of macromolecules, it is obtained by carrying out the optical radical polymerization of the photopolymerization nature constituent in that case.

[0014] The alkyl (meta) acrylate monomer whose carbon numbers of an alkyl group of the photopolymerization nature constituent of this invention are 2-14 (a). An alkyl (meta) acrylate monomer (a) and the vinyl monomer which has a copolymerizable unsaturated bond (b), (c) Radical polymerization initiator [ activity / optical ] (d) Reach by the light of resin and a wavelength field 360nm or more which has an epoxy group. It consists of an onium salt catalyst (e) which is non-activity and has optical activity cationic polymerization initiation ability by the light of a less than 360nm wavelength field by the light of a wavelength field 360nm or more.

[0015] It has 4-12 preferably and, as for the above-mentioned alkyl (meta) acrylate monomer (a), ethyl (meta) acrylate, n-butyl (meta) acrylate, 2-ethylhexyl (meta) acrylate, iso octyl (meta) acrylate, iso nonyl (meta) acrylate, iso millimeter still (meta) acrylate, etc. are mentioned [ 2-14, and ] for the carbon number of an alkyl group.

[0016] The above-mentioned vinyl monomer (b) is what has the above-mentioned alkyl (meta) acrylate monomer (a) and a copolymerizable unsaturated bond. As for an epoxy resin, what is nonresponsiveness is desirable in respect of the preservation stability at the time of considering as a pressure sensitive adhesive sheet. As such a thing for example Acrylonitrile, N-vinyl pyrrolidone, isoboronol (meta) acrylate, (Meta) Acryloyl morpholine, benzyl acrylate, N-vinyl caprolactam, N-vinyl piperidine, etc. are mentioned, and N-vinyl pyrrolidone and acryloyl

<http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran/web.cgi.cgi>

2006/05/16

JP 09-279103A [DETAILED DESCRIPTION]

4/8 ページ

resistance, the cohesive force in an elevated temperature, etc., cross-linking monomers, such as a polyfunctional (meta) acrylate monomer and a polyfunctional vinyl compound, may be added. As the above-mentioned cross-linking monomer, for example Hexandiol (meta) acrylate, Ethylene GURIKORUJI (meta) acrylate, propylene (Pori) GURIKORUJI (meta) acrylate, (Pori) Neopentyl GURIKORUJI (meta) acrylate, pen TAERISURITORUJI (meta) acrylate, TORIMECHI roll por (meta) acrylate, pen TAERISURITORUJI (meta) acrylate, Pentaerythritol tetrapod (meta) acrylate, dipentaerythritol hexa (meta) acrylate; epoxy acrylate, polyester acrylate, urethane acrylate, etc. are mentioned.

[0028] In the above-mentioned photopolymerization nature constituent, tackifiers, such as petroleum resin of rosin system resin, denaturation rosin system resin, terpene resin, terpene phenol resin, aromatic series denaturation terpene resin, C5 system, or C9 system and cumarone resin, may be added in order to raise the adhesiveness of the pressure sensitive adhesive sheet obtained. Rosin system resin and petroleum resin are desirable at the point of the ability to make strong adhesive strength discover especially, when adherends are polyolefines.

[0029] Moreover, extending agents, such as thixotropic agents, such as thickeners, such as acrylic rubber, epichlorohydrin rubber, polyisoprene rubber, and isobutylene isoprene rubber, colloidal silica, and a polyvinyl pyrrolidone, a calcium carbonate, titanium oxide, and clay, etc. may be added in order to raise coating nature.

[0030] Furthermore, when it considers as a pressure sensitive adhesive sheet, single fibers, such as organic hollow object; glass, such as organic spherule; vinylidene-chloride bakus, such as inorganic hollow object; nylon beads, such as glass bakul, alumina bakul, and ceramic bakul, an acrylic bead, and a silicon bead, and acrylic bakul, polyester, rayon, nylon, and a cellulose, etc. may be added in order to give the shear adhesive strength of high intensity. Although it is possible to add a fibrous chip in a constituent when blending the above-mentioned glass fiber, the shear of high intensity can be obtained very much by sinking in and carrying out the polymerization of the photopolymerization nature constituent of this invention to a glass cloth.

[0031] The optical radical polymerization initiator which has the radical developmental potency by the light of long wavelength comparatively, according to this invention (d). The optical cationic initiator (e) which is not activated with the light of such long wavelength, but is activated more in the light of short wavelength. Since the photopolymerization nature constituent blended with the resin (c) which has an alkyl (meta) acrylate monomer (a) and an epoxy group is used. Comparatively, by the exposure of the light of long wavelength, the optical radical polymerization of the alkyl (meta) acrylate monomer (a) can be carried out, and it can consider as the binder which contains the resin (c) which has an epoxy group in high concentration in the unreacted condition.

[0032] The hardening mold pressure sensitive adhesive sheet of this invention applies the above-mentioned photopolymerization nature constituent to the whole surface of a base material, the light energy of a less than 360nm wavelength field irradiates few near ultraviolet rays, the polymerization of the monomer which has a partial saturation radical is carried out, and the resin which has an epoxy group is obtained by leaving in the condition with un-hardening. Since adhesive ability will fall in order that an optical cationic polymerization reaction may be triggered and an epoxy resin may cause a polymerization if the light energy of a less than 360nm wavelength field increases, the above-mentioned near ultraviolet rays are 5 mW/cm<sup>2</sup>. It is the following. As for the condition with un-hardening [ which has the above-mentioned epoxy group / of resin ], the storage stability of the pressure sensitive adhesive sheet with which it was acquired when epoxy conversion meant less than at least 10% of thing and exceeded the conversion beyond this falls.

[0033] Although the above-mentioned hardening mold pressure sensitive adhesive sheet carries out the optical radical polymerization of the photopolymerization nature constituent of this invention and is made to convert into a binder, since the obtained pressure sensitive adhesive sheet is excellent in initial adhesiveness, it can stick adherend and joint material.

[0034] As a lamp used for the exposure of the near ultraviolet ray used as the trigger of the above-mentioned optical radical polymerization, a low pressure mercury lamp, a medium-voltage mercury-vapor lamp, a high-pressure mercury-vapor lamp, an ultrahigh pressure mercury lamp, a

<http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran/web.cgi.cgi>

2006/05/16

chemical lamp, a black light lamp, a microwave excitation mercury-vapor lamp, a metal halide lamp, etc. can be used, for example, the direct light from these lamps — less than 360nm light — abundant — emitting light — an optical cationic polymerization reaction — coincidence — a lifting — being easy — the near ultraviolet ray which does not contain substantially the light of a less than 360nm wavelength field in order to make only the above-mentioned optical radical polymerization cause is desirable, and in order to acquire this near ultraviolet ray, using a cut-off filter together with the above-mentioned lamps etc. is mentioned. Since it does not contain substantially the light of a less than 360nm wavelength field in using the fluorescent lamp which has the maximum luminescence wavelength for 420nm field, it is not necessary to use a filter. [0035] It is not limited especially as upper limit wavelength of the exposure light in the above-mentioned near ultraviolet ray, but generally it is about 450nm, for example, as an optical radical polymerization initiator (d), when using an acyl FOSU phon system light radical polymerization initiator, a polymerization is fully performed by the wavelength light near 400nm. [0036] If a polymerization will become inadequate if the optical reinforcement of the above-mentioned near ultraviolet ray becomes small, and polymerization time amount becomes long and it becomes large — a cationic polymerization component — a polymerization — a lifting — easy — since it becomes — the optical reinforcement of a 360-450nm field — 0.05 - 20 mW/cm<sup>2</sup> it is — things are desirable. [0037] In the above-mentioned radical polymerization process, since a reaction is checked by the oxygen which dissolves into the oxygen in air, and the above-mentioned photopolymerization nature constituent, an optical exposure can be carried out by the approach that reaction inhibition of oxygen can be removed. As such an approach, the above-mentioned photopolymerization nature constituent is covered with polyethylene terephthalate (PET) or the film made from Teflon, and the approach of making it react in the inert zone which has the aperture of the light transmission nature which permeated oxygen by gas with inactive the approach and nitrogen gas which space the above-mentioned film and carry out an optical exposure, carbon dioxide gas, etc. is mentioned, for example. [0038] In the approach of making it react in the above-mentioned inert zone, in order to make it fully complete until the polymerization of the above-mentioned photopolymerization nature constituent becomes 99.7% or more of invert ratios, as for the oxygen density of this exposure ambient atmosphere, it is desirable that it is 5000 ppm or less. Since the molecular weight of the macromolecule obtained by the optical exposure of the above-mentioned photopolymerization nature constituent falls with the increment in an ambient atmosphere oxygen density and it makes it into molecular weight comparable as the case of the polymerization in completely inert conditions, an ambient atmosphere oxygen density is more desirable for it being 1000 ppm or less. In order for the surface part of the above-mentioned photopolymerization nature constituent to tend to receive inhibition of oxygen from the interior of a polymer and for the surface section to have coherent [comparable as the inner layer section], as for an ambient atmosphere oxygen density, it is still more desirable that it is 300 ppm or less. [0039] Especially as the above-mentioned base material, it is not limited, but is usually used in the manufacture field of a pressure sensitive adhesive sheet, and synthetic resin, such as a polyethylene phthalate film (PET film), cloth, a nonwoven fabric, a metal film, etc. are mentioned. [0040] Although especially the spreading thickness of the above-mentioned photopolymerization nature constituent is not limited but it can be set up suitably according to the purpose of use, generally 10-1000 micrometers is desirable. [0041] When the pressure sensitive adhesive sheet which formed the binder layer in one side or both sides of a base material layer when the above-mentioned base material was used for the hardening mold pressure sensitive adhesive sheet of this invention as a base material is obtained and the above-mentioned base material is used as a separator, the double-sided type pressure sensitive adhesive sheet of the non support type which consists only of an adhesion material layer is obtained. [0042] By irradiating the ultraviolet rays of short wavelength rather than the above-mentioned near ultraviolet ray, the above-mentioned hardening mold pressure sensitive adhesive sheet can be stiffened by carrying out the polymerization of the resin which has an epoxy group, and

[http://www4.ipd.ncpi.go.jp/cgi-bin/tran\\_web.cgi.ejje](http://www4.ipd.ncpi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejje)

2006/05/16

nitrogen gas was removed, and the photopolymerization nature constituent was obtained. [0053] On the PET film which has the front face of detachability, coating of the obtained photopolymerization nature constituent was carried out so that it might become the thickness of 300 micrometers, exaggerated lamination of the still more transparent PET film was carried out, and the layered product was obtained. That optical reinforcement is the near ultraviolet ray which does not contain substantially the light of a less than 360nm wavelength field in 400nm using the fluorescent lamp which has the maximum luminescence wavelength from the PET film of this layered product 6 mW/cm<sup>2</sup>. As it became, the dead hardening mold pressure sensitive adhesive sheet was obtained for the optical exposure for 5 minutes. This time — the optical reinforcement of a less than 360nm wavelength field — 0.5 mW/cm<sup>2</sup> it was. It is JIS about the ordinary temperature T exfoliation force and ordinary temperature shearing force of a hardening mold pressure sensitive adhesive sheet which were acquired. Z it measured according to Z237, the ordinary temperature T exfoliation force — 0.4 kg/cm — it is — ordinary temperature shearing force — 4.5 kg/cm<sup>2</sup> it was. [0054] The ultrahigh pressure mercury lamp which has the maximum luminescence wavelength in the above-mentioned hardening mold pressure sensitive adhesive sheet at 365nm — using — the optical reinforcement of a less than 360nm wavelength field — 25 mW/cm<sup>2</sup> it is — it stuck on adherend, after irradiating ultraviolet rays for 60 seconds, the ordinary temperature T exfoliation force immediately after attachment — 0.5 kg/cm — it is — ordinary temperature shearing force — 4.5 kg/cm<sup>2</sup> it was. moreover, the ordinary temperature T exfoliation force after leaving it for one day — 3 kg/cm — it is — ordinary temperature shearing force — 15 kg/cm<sup>2</sup> it was. Moreover, after backing with the stainless steel foil the sample which cut the above-mentioned pressure sensitive adhesive sheet into 20mmx20mm magnitude and, carrying out the optical exposure of the side like the above on the other hand, it stuck on the stainless steel plate and the load of 1kgf was hung in the shear direction, and when set on 100-degree-C ambient atmosphere conditions, even if 24 hours passed, weight did not fall. [0055] (Example 2) The hardening mold pressure sensitive adhesive sheet was obtained completely like the example 1 except having blended glass fiber chip 5g with the photopolymerization nature constituent used in the example 1. About the ordinary temperature T exfoliation force and ordinary temperature shearing force of a hardening mold pressure sensitive adhesive sheet which were acquired, it is JIS. It measured based on Z237, the ordinary temperature T exfoliation force — 0.3 kg/cm — it is — ordinary temperature shearing force — 6 kg/cm<sup>2</sup> it was. The same UV irradiation as an example 1 was performed to the above-mentioned pressure sensitive adhesive sheet, and it stuck on it after that at adherend. The ordinary temperature T exfoliation force immediately after attachment is 3 kg/cm, and ordinary temperature shearing force is 18 kg/cm<sup>2</sup>. It had exceeded. [0056] (Example 3) The hardening mold pressure sensitive adhesive sheet was obtained completely like the example 1 except having not used an epoxy content (meta) acrylate monomer. It is JIS about the ordinary temperature T exfoliation force and ordinary temperature shearing force of a hardening mold pressure sensitive adhesive sheet which were acquired. Z it measured based on Z237, the ordinary temperature T exfoliation force — 0.45 kg/cm — it is — ordinary temperature shearing force — 4.5 kg/cm<sup>2</sup> it was. [0057] They are 25 mW/cm<sup>2</sup> with the ultrahigh pressure mercury lamp which has the maximum luminescence wavelength in 365nm after sticking the above-mentioned pressure sensitive adhesive sheet on one adherend. The exposure was performed for 120 seconds by optical reinforcement, and it stuck on the adherend of another side, the ordinary temperature T exfoliation force immediately after attachment — 0.6 kg/cm — it is — ordinary temperature shearing force — 4.5 kg/cm<sup>2</sup> it was. moreover, the ordinary temperature T exfoliation force after leaving it for one day — 3.5 kg/cm — it is — ordinary temperature shearing force — 15 kg/cm<sup>2</sup> it was. Moreover, when created the sample which cut the above-mentioned pressure sensitive adhesive sheet into 20mmx20mm magnitude, backed with the stainless steel foil, and the same ultraviolet rays as an example 1 were irradiated, it stuck on the Indurvene less plate. The load of 1kgf was further hung in the shear direction and it was left on 100-degree C ambient atmosphere conditions, weight fell after 5 minutes

[http://www4.ipd.ncpi.go.jp/cgi-bin/tran\\_web.cgi.ejje](http://www4.ipd.ncpi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejje)

2006/05/16

finally can demonstrate mighty exfoliation drag force while it has the usual pressure-sensitive adhesive strength as a pressure sensitive adhesive sheet. [0043] For the junction approach of the member of this invention, the optical reinforcement of a less than 360nm wavelength field is 5 mW/cm<sup>2</sup> to the back after sticking the above-mentioned hardening mold pressure sensitive adhesive sheet on adherend, before sticking joint material on said adherend through this hardening mold pressure sensitive adhesive sheet. The above ultraviolet rays are irradiated at this hardening mold pressure sensitive adhesive sheet, and said joint material is joined. [0044] By carrying out the short-time exposure of the ultraviolet rays of short wavelength rather than the light used for the optical radical polymerization process as mentioned above, the junction approach of this invention carries out the optical cationic polymerization of the resin (c) which has an unreacted epoxy group, and it can stiffen above-mentioned hardening mold adhesion-TO, without applying heat. [0045] Since a cationic polymerization reaction will stop being able to go on easily if optical reinforcement required for the above-mentioned optical cationic polymerization reaction becomes small, the optical reinforcement of a less than 360nm field is two or more 5 mW/cm<sup>2</sup>, desirable — 5 - 300 mW/cm<sup>2</sup> it is — more — desirable — 10 - 100 mW/cm<sup>2</sup> it is. [0046] In the above-mentioned optical cationic polymerization reaction process, as a lamp used for an optical exposure, what has an illuminant cloth is usually used for 300-350nm of light wave length, for example, a low pressure mercury lamp, a medium-voltage mercury-vapor lamp, a high-pressure mercury-vapor lamp, an ultrahigh pressure mercury lamp, a metal halide lamp, a black light lamp, a microwave excitation mercury-vapor lamp, a metal halide lamp, etc. are used. In this case, surface hardening is prevented, and in order to realize homogeneous hardening of the interior and the surface section, light 300nm or less may be cut and may be irradiated. [0047] In the above-mentioned optical cationic polymerization process, although there is no inhibition of oxygen in order to prevent deactivation by the humidity of cation activity, decreasing is desirable [the humidity of an exposure ambient atmosphere] as much as possible. [0048] Since the above-mentioned pressure sensitive adhesive sheet has the very high molecular weight of an acrylate system polymer, although the junction approach of this invention joins adherend and joint material using the above-mentioned hardening mold pressure sensitive adhesive sheet, and the resin which has an epoxy group remains in the unreacted condition, it discovers the outstanding initial adhesiveness and exfoliation resistance, and becomes what has the very easy lamination of the joint material to adherend. [0049] Moreover, by carrying out the short-time exposure of the ultraviolet rays of the less than 360nm wavelength field where use is easy in facility before and behind the lamination of the joint material to adherend at the above-mentioned hardening mold pressure sensitive adhesive sheet, optical cationic polymerization is performed, and the resin which has an extant epoxy group stiffens a binder, and comes to discover firm bonding strength. [0050] After the above-mentioned hardening reaction irradiates light in case it joins joint material to adherend since it advances also in the condition that there is no light, it is left in ordinary temperature, only makes several days a curing period from several hours, and becomes possible [forming a tough adhesives coat]. Moreover, the junction approach of this invention can be applied also to junction of the members in which ultraviolet-rays transparency is impossible, and is used suitable for junction of compound reinforcing materials, such as a car, etc. [0051] [Embodiment of the Invention] Hereafter, the example of this invention is explained to a detail. [0052] 2-ethylhexyl acrylate 70g, vinyl-pyrrolidone 30g. (Example 1) As an epoxy content (meta) acrylate monomer, as SAIKUROMA (die cel chemistry company make) 2g, Epicoat 828 (oil-sized shell epoxy company make) 50g, and an optical radical polymerization initiator Screw (2, 6-dimethoxybenzoyl) — as 2, 4, and 4-trimethyl pentyl phosphine oxide 0.05g and an optical cationic initiator After carrying out mixed stirring of the OPUFOMA-SP-170 (Asahi Denka Kogyo K.K. make) 0.5g in a separable flask until it became homogeneity, the oxygen dissolved by purging

[http://www4.ipd.ncpi.go.jp/cgi-bin/tran\\_web.cgi.ejje](http://www4.ipd.ncpi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejje)

2006/05/16

[0058] [Effect of the Invention] The cation reaction of an epoxy compound advances after lamination by irradiating short-time ultraviolet rays, before sticking the hardening mold pressure sensitive adhesive sheet of this invention on adherend, and the reinforcement junction force is acquired like adhesives after hardening. Moreover, the outstanding storage stability can be acquired by using what has few thermal reaction nature as an optical cationic catalyst. Furthermore, when using an acrylic polymer as an amount polymer of giant molecules which is the configuration of the above-mentioned hardening mold pressure sensitive adhesive sheet, by using an optical radical polymerization reaction, a polymerization can be carried out and it can obtain from the photopolymerization nature constituent containing an acrylic monomer. [0059] Since it can convert into a binder by the optical radical polymerization reaction and can harden by the optical cationic polymerization reaction after that further, the photopolymerization nature constituent of this invention can be used suitable for the junction system which uses a trigger. By using the above-mentioned photopolymerization nature constituent, the pressure sensitive adhesive sheet of this invention can demonstrate mighty exfoliation drag force by hardening processing of an ordinary temperature short time, and it can be used for it as a pressure sensitive adhesive sheet of the posture mold in which the simple junction to joint material is possible. Moreover, in order to discover the outstanding initial adhesiveness and exfoliation resistance, after sticking on adherend, exfoliation is not caused even if it performs fabrication, such as a press. [0060] Since it is possible to make it harden, without using heat by using the above-mentioned pressure sensitive adhesive sheet according to the junction approach of this invention, it can use also for junction of a member weak with heat, such as a plastic resin panel. Moreover, since hardening advances by the dark reaction, it is applicable also to junction of the members in which light transmission is impossible

[Translation done.]

[http://www4.ipd.ncpi.go.jp/cgi-bin/tran\\_web.cgi.ejje](http://www4.ipd.ncpi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejje)

2006/05/16